

(11)特許出願公開番号

特開2000-188241

(P2000-188241A)

(43)公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テーマート\* (参考)

H01G 9/04

9/07

**301**

H01G 9/04

9/00

301

501

審査請求 有 請求項の数2 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-365558

(22)出願日 平成10年12月22日(1998. 12. 22)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 吉田 勝洋

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)發明者 西山 利彦

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(74) 代理人 100108578

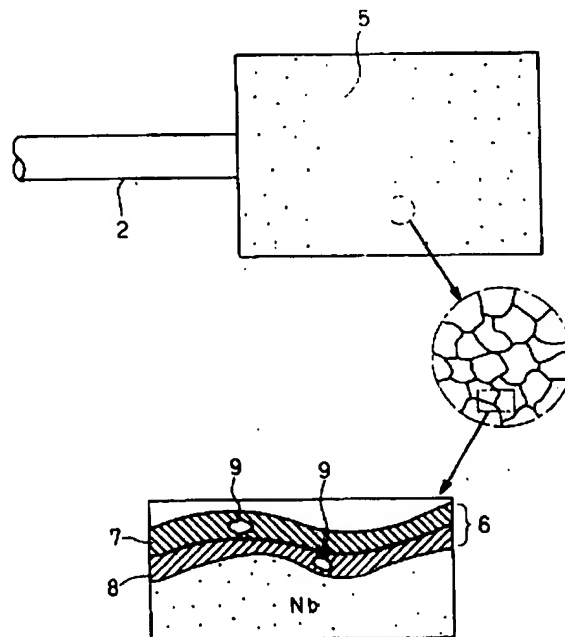
弁理士 高橋 詔男 (外3名)

(54)【発明の名称】 固体電解コンデンサ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 誘電体層の結晶化部分における絶縁抵抗の低下を抑制して、漏れ電流特性を向上させた固体電解コンデンサの提供を目的とする。

【解決手段】 タンタル（Ta）又はニオブ（Nb）よりなる陽極体と、該陽極体の表面に形成された酸化物よりなる誘電体層6と、該誘電体層6の上に形成された導電性物質よりなる固体電解質層とを具備してなる固体電解コンデンサにおいて、前記誘電体層6にマンガン（Mn）含有層を設けた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 タantal (Ta) 又はニオブ (Nb) よりなる陽極体と、該陽極体の表面に形成された酸化物よりなる誘電体層と、該誘電体層の上に形成された導電性物質よりなる固体電解質層とを具備してなる固体電解コンデンサにおいて、前記誘電体層にマンガン (Mn) 含有層を有することを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項2】 タantal (Ta) 又はニオブ (Nb) よりなる陽極体と、該陽極体の表面に形成された酸化物よりなる誘電体層と、該誘電体層の上に形成された導電性物質よりなる固体電解質層とを具備し、前記誘電体層にマンガン (Mn) 含有層を有する固体電解コンデンサの製造方法であって、

前記陽極体の表面に前記誘電体層として前記酸化物の層を形成する際、マンガン (Mn) 含有アニオンを有する化成液を使用することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体電解コンデンサ及びその製造方法に係り、特に、優れた漏れ電流特性を有する固体コンデンサ及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】固体電解コンデンサは、陽極・誘電体層・陰極よりなる基本構造を有するもので、以下この固体コンデンサを製造する従来工法を工程順に説明する。

【0003】(1) 陽極体の製造方法(図4及び図5参照)

まず、Ta (タantal)、Nb (ニオブ) 等の弁作用金属粉末に成形性を高めるためのバインダを混合し、プレス成形用の造粒粉1を作成する。次に、この造粒粉1を使用して、プレス工法により陽極リード2(粉末と同じ材質の金属を使用)を埋設した圧縮成型体3を作成する(図4参照)。この圧縮成型体3を使用する粉末に合わせて高温(Ta、Nbの場合1200~1600℃程度)、高真空( $10^{-6}$ Torr程度)の条件下で焼結することにより、固体電解コンデンサ用の陽極体4を得る(図5参照)。理論上では、陽極体4の材料として上記で引用した「弁作用金属」と呼ばれている一群の金属材料を使用できるはずであるが、実用化されている材料は、その中のTa、Al(アルミニウム)だけである。しかも、Alの場合は上記のような焼結により陽極体4を製造することは少なく、エッチング箔を用いることが一般には行われている。そのため、上記の方法によって陽極体4を製造する場合、現時点ではその材料は殆どTaのみに限定される。

【0004】(2) 誘電体層(酸化物層)の形成

次に、上記(1)の陽極体4の表面に誘電体層を形成するため、「陽極酸化」と呼ばれる手法により誘電体層としての酸化物層を形成する。この陽極酸化は、陽極体4

と通電のための対抗電極を電解質溶液中に浸せし、陽極体を正電位、対抗電極をそれ以下の電位に保ち通電することにより、酸化物層を陽極体表面に形成する方法である。このときの陽極体-対抗電極間の電位差を「化成電圧」と呼んでいるが、この化成電圧を制御することにより酸化物層の厚みを容易に決めることができる点がこの工法の特徴である。また、この陽極酸化を経た陽極体4を「化成体」と呼んでいる。

## 【0005】(3) 固体電解質層の形成

10 続いて、上記(2)の化成体の酸化物層の上に導電性物質層を形成すると、陽極(陽極体金属部分)/誘電体層(酸化物層)/陰極(導電性物質層)というコンデンサとしての基本構造が得られることになる。上記の導電性物質層のことを「固体電解質層」と呼ぶ。この固体電解質層としては、硝酸マンガンを熱分解することにより得られる二酸化マンガ層が一般的であるが、最近ではポリピロール等の導電性有機高分子を重合により層状に形成したものも多くなってきている。

## 【0006】(4) 陰極層の形成

20 次の工程では、上記(3)の固体電解質層形成後の化成体の上に更に導電性物質層を形成するが、この層を「陰極層」と呼ぶ。この陰極層は固体電解質層と実装用の外部端子(陰極)を接続させ、接続抵抗の減少、コンデンサの外装時・実装時のストレス緩和等の作用を併せ持つ。陰極層の形成には、グラファイトペースト、銀ペーストが併用されるのが一般的である。

## 【0007】(5) 外部端子形成・外装

30 最後の工程では、上記(4)の陰極形成後の素子に実装のための金属製外部端子を溶接・接着等で付加し、さらに耐湿性向上、ハンドリング性向上等を目的とした外装(樹脂外装等)をして、固体電解コンデンサを得る。

【0008】【評価特性の説明】上述した構成の固体電解コンデンサは、種々の特性を持ちその評価方法も様々であるが、本発明で注目する特性は漏れ電流(LC)である。この漏れ電流は、一定の直流電圧を一定時間コンデンサに印加した後にコンデンサに流れている電流のことであり、漏れ電流が小さい程良質なコンデンサであると言える。

## 【0009】

40 【発明が解決しようとする課題】ところで、従来よりある固体電解コンデンサは、下記のような欠点を有している。なお、本発明は、Ta、Nbコンデンサに関するものであるため、ここでは従来の両者が有する欠点に関して記載する。

## 【0010】【従来品の欠点】

50 (1) Taは、実用化されている固体電解コンデンサの陽極体材料としては誘電率、漏れ電流等の特性面で優れているが、材料価格が高いという欠点がある。そのため、より材料の使用効率を高めるために粉末の粒径を小さくし、単位重量当たりの表面積を大きくすることが重

要となる。このような粉末の微粉化に伴い本来アモルファスであるべき誘電体層（酸化物層）中に結晶化部分が生じ易くなるが、この結晶化部分の絶縁抵抗が低いいため、微粉化する程漏れ電流が増大する傾向がある。現在、1次粒径1 $\mu$ m以下のTa粉末が使用されるようになっているが、この結晶化に伴う漏れ電流特性の劣化が大きな問題となっている。

(2) Nbは、近年その開発が進められている材料である。しかし、このNbはTa以上に誘電体層の結晶化が進みやすく漏れ電流特性も悪いいため、これが製品化する上での大きな問題となっている。

【0011】[上記欠点の生じる理由] 誘電体層においては、結晶部分及びその粒界は絶縁抵抗が低いいため、結晶化の進行は漏れ電流の増大に繋がる。誘電体層の結晶化が起こる理由は現在でも明確ではないが、その要因の一つとして、陽極体表面の気相酸化物の影響が挙げられている。Ta、Nb等は酸素との反応性が高く、従って空气中に放置すると金属表面に薄い気相酸化膜が生じるが、通常その厚みは極めて薄く結晶化の程度も低いいため、実質的にコンデンサの誘電体層（アモルファス状の酸化皮膜）に影響を与えることはない。しかし、陽極体の焼結時、及び焼結炉から取り出す際に表面酸化が急激に進行する場合等では、生じる気相酸化物の結晶化度が高く、またその厚みも大きくなる。そのため、この時生じた気相酸化物は、誘電体層形成時に結晶化を進行させる核となり得る。この傾向はTaよりもNbの場合により顕著であるため、Nb酸化皮膜の漏れ電流特性がTaよりも劣るものと考えられる。

【0012】[上記欠点に対する従来の対策]

(1) 気相酸化物の発生を抑制する方法

真空中での焼結後の取り出しにおいて、徐々に大気を焼結炉内に導入し気相酸化を緩やかに進行させることにより酸化熱の発生を抑え、酸化物の結晶化および酸化物そのものの発生を低下させる手段がとられている。この方法では、気相酸化物の生成量・結晶化がある程度抑制できるが、完全に気相酸化物をなくすことができるわけではないため、効果は低い。また、Nbの場合は酸素との親和力が強いいため、この方法では殆ど効果がない。

【0013】(2) 結晶化の進行を抑制する方法

結晶化の進行は、「本発明の製造工法の説明」にて後述する誘電体層の形成条件（化成電圧、化成液種、温度等）に依存することが知られている。従って、それらの条件を最適化することにより結晶化の進行をある程度は抑制できるが、その最適化領域が狭いため、製品によっては条件の最適化ができない領域で誘電体層の形成を行わなければならない場合も多い。

【0014】(3) 生成した結晶化部分の絶縁抵抗を高くする方法

誘電体層の結晶化が進むことを抑制できなくとも、結晶化部分の絶縁抵抗を高くすることができれば漏れ電流の

増大を抑制できる。その方法の一つとして、セラミック電子部品の分野で用いられているMn添加が考えられる。しかし、陽極体材料であるTa、Nb等に粉末段階からMnを添加すると、陽極体焼結後に表面に存在する金属Mnおよびその酸化物が弁作用特性を持たないため、次の陽極酸化工程において、その部分に酸化皮膜が形成されず、却って漏れ電流特性の劣化をもたらす。そのため、実際にはMnは除去すべき不純物と見なされており、数ppm以下のオーダーで管理されている。

【0015】本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、誘電体層の結晶化部分における絶縁抵抗の低下を抑制することにより、漏れ電流特性を向上させた固体電解コンデンサ及びその製造方法の提供を目的としている。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の手段を採用することにより上記課題を解決した。請求項1に記載の固体電解コンデンサは、タンタル（Ta）又はニオブ（Nb）よりなる陽極体と、該陽極体の表面に形成された酸化物よりなる誘電体層と、該誘電体層の上に形成された導電性物質よりなる固体電解質層とを具備してなる固体電解コンデンサにおいて、前記誘電体層にマンガ

ン（Mn）含有層を有することを特徴とするものである。

【0017】このような固体電解コンデンサによれば、誘電体層にマンガンを添加したマンガ含有層を形成したことにより、誘電体層における結晶化部分の絶縁抵抗が低下するのを抑制することができる。

【0018】請求項2に記載の固体電解コンデンサの製造方法は、タンタル（Ta）又はニオブ（Nb）よりなる陽極体と、該陽極体の表面に形成された酸化物よりなる誘電体層と、該誘電体層の上に形成された導電性物質よりなる固体電解質層とを具備し、前記誘電体層にマンガ

ン（Mn）含有層を有する固体電解コンデンサの製造方法であって、前記陽極体の表面に前記誘電体層として前記酸化物の層を形成する際、マンガ

ン（Mn）含有アニオンを有する化成液を使用することを特徴とするものである。

【0019】このような固体電解コンデンサの製造方法によれば、マンガ添加の方法として、陽極酸化時にアニオンが酸化物層に取り込まれることを利用し、誘電体層形成と同時にマンガ添加を行うことができるので、金属Mnおよび導電性Mn酸化物の悪影響を排し、誘電体層への均一なマンガ添加が可能となる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る固体電解コンデンサ及びその製造方法の一実施形態を、図面に基づいて説明する。なお、図1における符号2は陽極リード、5は化成体、6は誘電体層、7はMn含有層、8はMn非含有層、9は結晶性酸化物である。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る固体電解コンデンサ及びその製造方法の一実施形態を、図面に基づいて説明する。なお、図1における符号2は陽極リード、5は化成体、6は誘電体層、7はMn含有層、8はMn非含有層、9は結晶性酸化物である。

### (1) 陽極体の製造方法

### (1) 陽極体の製造方法

【0022】(2) 誘電体層の形成(図1参照)

【0023】(3) 固体電解質層の形成

【0024】(4) 陰極層の形成

【0025】(5) 外部端子形成・外装

【0026】〔製品評価方法〕本発明の効果を表現する手段として、先の「上記欠点の生じる理由」で述べた漏れ電流特性を用いた。従来品と本発明の工法を適用したコンデンサの特性を比較するため、従来工法で化成液組成以外（粉末粒径、粉末量、焼結条件、化成電圧等）を本実施例と同一に設定して製造したコンデンサを比較対象品とした。その比較の際の測定条件は下記の通りである。

(1) 印加電圧 . . . 4 V

このグラフから、本発明の工法を適用したNbコンデンサの漏れ電流は、平均値で $0.6\mu\text{A}$ となり、 $1.5\mu\text{A}$ となる従来品の $1/2$ 以下となっていることが判る。

【0029】次に、本発明の第2実施例を示して説明する。

「製造工法の説明」

### (1) 陽極体の製造方法

上述した第1実施例と同様の工程を経て陽極体を得る。

(2) 誘電体層の形成 (図1参照)

20 上記(1)の陽極体の表面に誘電体層を形成するため、陽極酸化工法を用いて誘電体層6を形成し、化成体5を得た。本実施例では、陽極酸化を2段階に分けて実施した。まず最初に、化成液として80℃の0.6v/v%リン酸水溶液を用い、電流密度を $60\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、目標到達電圧を20Vに設定した。この条件で陽極酸化を開始し、電圧が設定電圧に到達し、電流密度が $30\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に低下するまで通電した(第1段階の陽極酸化)。続いて、化成液を0.6v/v%リン酸に $\text{KMnO}_4$ を0.03wt%溶解させた水溶液(80℃)に交換し、20Vの電圧を印加して陽極酸化を3時間実施した(第2段階の陽極酸化)。

### (3) 固体電解質層の形成～外装

第1実施例1と同様な工程を経る。

【0030】〔第2実施例の動作および効果〕この第2実施例においても、第1実施例と殆ど同様な効果が得られる。第2実施例の陽極酸化工程は2段階から成り、第1段階でMnを含まない化成液を用い陽極酸化がある程度進行し、通電電流が低下してから第2段階のMnを含む化成液での陽極酸化に移行する構成となっている。そのため、工程は増えるものの、前記第1実施例と異なり、MnO<sub>2</sub>塊の析出を考慮せずに済み、また、第1段階の陽極酸化時の電圧昇圧時間も短縮できることになる。

【0031】続いて、本発明の第3実施例を示して説明する。

〔製造工法の説明〕

### (1) 陽極体の製造方法

上述した第1実施例と同様の工程を経て陽極体を得る。

## (2) 誘電体層の形成

50 この場合も第1実施例及び第2実施例と同様に陽極酸化

を行うが、化成液中のMn含有アニオンとして、 $Mn^{2+}$ イオンとアニオン(CN<sup>-</sup>等)の錯体を使用する。

### (3) 固体電解質層の形成～外装

第1実施例1と同様な工程を経る。

【0032】[第3実施例の動作および効果]この場合の動作および効果は、上述した第1実施例1及び第2実施例の動作および効果と同じである。

【0033】さらに、本発明の第4実施例を示して説明する。

#### [製造工法の説明]

##### (1) 陽極体の製造方法

材料として1次粒径0.6 $\mu m$ のTa粉末を使用し、従来例と同様な工程を経て陽極体を得た。

##### (2) 誘電体層の形成

上述した第1実施例と同一な工法・化成液を使用した。

##### (3) 固体電解質層の形成～外装

第1実施例と同様な工程を経る。

【0034】[第4実施例の動作および効果]図3のグラフは、この第4実施例で行った誘電体層6へのMnの添加により、漏れ電流(LC)がどのように変化するかを示したグラフである。比較対象品として従来工法で製造した同一容量・定格電圧のTaコンデンサを使用した。本実施例で用いたような粒径が1 $\mu m$ 未満の粉末の場合、Taでも誘電体層中の結晶化が進行し、漏れ電流増大を招来しやすいが、図3のグラフから、本発明の工法を適用したTaコンデンサの漏れ電流(LC)平均値は、0.07 $\mu A$ となって従来工法品の0.11 $\mu A$ よりも低下していることが判る。このことから、Taコンデンサの場合でも、誘電体層6へのMn添加が有効であることが判る。

##### 【0035】

【発明の効果】本発明の固体電解コンデンサおよびその製造方法によれば、以下の効果を奏する。

(1) 誘導体層形成時にMn含有アニオンを有する化成液を使用することによって、誘電体層の形成と同時

に、誘導体層への均一なMn添加を行うことが可能になる。すなわち、粉末段階からMnを添加する場合に問題となっていた弁作用特性を持たない金属Mn及びその酸化物の悪影響を排除することができ、結晶化部分の絶縁抵抗を向上させるというMn添加の効果を有効に利用できるようになる。

(2) 誘電体層にMn含有層を設けたことにより、結晶化部分の絶縁抵抗低下を抑制することができるので、絶縁抵抗の低下が抑制されて漏れ電流の小さい固体電解コンデンサを提供できる。なお、固体コンデンサの特性として、漏れ電流が小さいほど良質である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る固体電解コンデンサの一実施形態を示す説明図である。

【図2】 本発明の第1実施例に係るNbコンデンサ(22 $\mu F$ /4V定格品)の漏れ電流(LC)特性を従来工法品と比較した図である。

【図3】 本発明の第4実施例に係るTaコンデンサ(33 $\mu F$ /4V定格品)の漏れ電流(LC)特性を従来工法品と比較した図である。

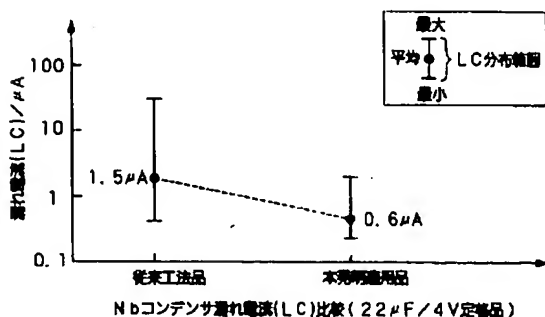
【図4】 陽極体の製造方法において成形された圧縮成形体を示す平面図である。

【図5】 陽極体の製造方法において、図4の圧縮成形体を焼結して製造された陽極体を示す平面図である。

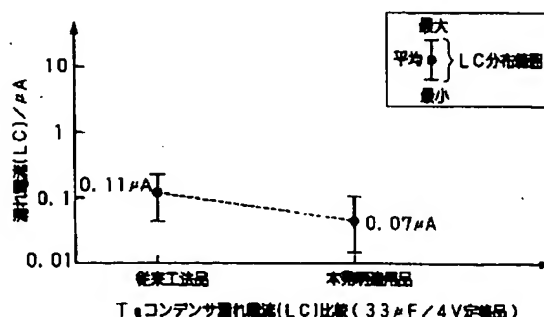
#### 【符号の説明】

- 1 造粒粉
- 2 陽極リード
- 3 圧縮成形体
- 4 陽極体
- 5 化成体
- 6 誘電体層
- 7 Mn含有層
- 8 Mn非含有層
- 9 結晶性酸化物

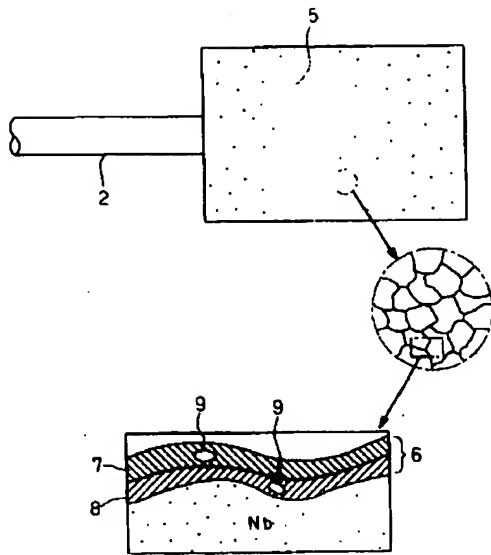
【図2】



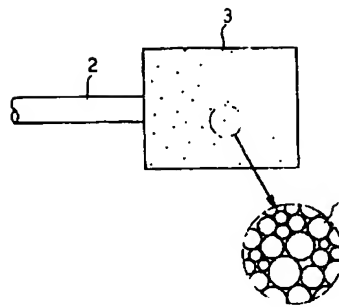
【図3】



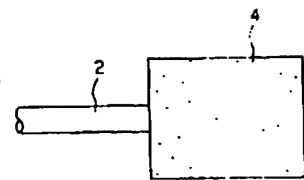
【図1】



【図4】



【図5】



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a solid electrolytic capacitor and its manufacture approach, and relates to the solid-state capacitor which has the especially excellent leakage current property, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] A solid electrolytic capacitor has the basic structure which consists of an anode plate, a dielectric layer, and cathode, and explains the conventional method of construction which manufactures this solid-state capacitor below in order of a process.

[0003] (1) The manufacture approach of an anode plate object (refer to drawing 4 and drawing 5) First, the binder for raising a moldability to valve action metal powder, such as Ta (tantalum) and Nb (niobium), is mixed, and the granulation powder 1 for press forming is created. Next, this granulation powder 1 is used and the compression molding object 3 which laid the anode plate lead 2 (the metal of the same quality of the material as powder is used) underground with the press method of construction is created (refer to drawing 4). The anode plate object 4 for solid electrolytic capacitors is acquired by sintering according to the powder which uses this compression-molding object 3 under an elevated temperature (in the case of Ta and Nb about 1200-1600 degrees C), and the conditions of a high vacuum (10<sup>-6</sup>Torr extent) (refer to drawing 5). a group currently called on the theory the "valve action metal" quoted above as an ingredient of the anode plate object 4 -- a metallic material should be able to be used -- although it comes out, the ingredients put in practical use are only Ta in it, and aluminum (aluminum). And in the case of aluminum, it is rare to manufacture the anode plate object 4 by the above sintering, and, generally using an etching foil is performed. Therefore, when manufacturing the anode plate object 4 by the above-mentioned approach, at present, most of the ingredient is limited only to Ta.

[0004] (2) In order to form a dielectric layer in the front face of formation of a dielectric layer (oxide layer), next the anode plate object 4 of the above (1), form the oxide layer as a dielectric layer by the technique called "anodic oxidation." This anodic oxidation is the approach of forming an oxide layer in an anode plate body surface by carrying out the dipping of the anode plate object 4 and the confrontation electrode for energization into an electrolytic solution, maintaining an anode plate object at forward potential, maintaining a confrontation electrode at the potential not more than it, and energizing. Although the anode plate object-confrontation inter-electrode potential difference at this time is called "formation voltage", the point that the thickness of an oxide layer can be decided easily is the description of this method of construction by controlling this formation voltage. moreover, the anode plate object 4 which passed through this anodic oxidation -- "-- formation -- it is called body."

[0005] (3) formation of a solid electrolyte layer, then formation of the above (2) -- when a conductive matter layer is formed on a bodily oxide layer, the basic structure as a capacitor called an anode plate (anode plate object metal part) / dielectric layer (oxide layer) / cathode (conductive matter layer) will be acquired. The thing of the above-mentioned conductive matter layer is called a "solid electrolyte layer." Although the manganese-dioxide layer obtained by pyrolyzing manganese nitrate as this solid

electrolyte layer is common, what formed conductive organic macromolecules, such as polypyrrole, in the shape of a layer by the polymerization is increasing recently.

[0006] (4) formation of catholyte -- the following process -- the formation after the solid electrolyte stratification of the above (3) -- although a conductive matter layer is further formed on the body, call this layer "catholyte." This catholyte connects the external terminal for mounting (cathode) to a solid electrolyte layer, and has an operation of the stress relaxation at the time of - mounting etc. at the time of reduction of connection resistance, and sheathing of a capacitor. It is common to formation of catholyte that a graphite paste and a silver paste are used together.

[0007] (5) At the process of external terminal formation and the sheathing last, add the metal external terminal for mounting to the component after cathode formation of the above (4) by welding, adhesion, etc., carry out sheathing (resin sheathing etc.) aiming at damp-proof improvement and handling disposition superiors further, and obtain a solid electrolytic capacitor.

[0008] Although the solid electrolytic capacitor of a configuration of having carried out [explanation of evaluation property] \*\*\*\* has various properties and the evaluation approach is also various, the property observed by this invention is the leakage current (LC). It can be said that this leakage current is a current which is flowing to the capacitor after impressing fixed direct current voltage to a fixed time amount capacitor, and it is such a good capacitor that the leakage current is small.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, a certain solid electrolytic capacitor has the following faults conventionally. In addition, since this invention is a thing about Ta and Nb capacitor, here indicates it about the fault which conventional both have.

[0010] [The fault of the conventional article]

(1) Although Ta is excellent in property sides, such as a dielectric constant and the leakage current, as an anode plate object ingredient of the solid electrolytic capacitor put in practical use, it has the fault that an ingredient price is high. Therefore, it becomes important to make powdered particle size small, in order to raise the utilization ratio of an ingredient more, and to enlarge surface area per unit weight. Although it becomes easy to produce a crystallization part in the dielectric layer (oxide layer) which should be amorphous essentially in connection with the pulverization of such powder, since the insulation resistance of this crystallization part is low, there is an inclination for the leakage current to increase, so that pulverization is carried out. Although current and Ta powder not more than 1 order particle-size 1micrometer are used, degradation of the leakage current property accompanying this crystallization poses a big problem.

(2) Nb is an ingredient with which the development is furthered in recent years. However, as for this Nb, since a leakage current property is also bad, crystallization of a dielectric layer poses a big problem when this produces commercially being easy to progress more than Ta.

[0011] In a [reason which above-mentioned fault produces] dielectric layer, since a crystal part and its grain boundary have low insulation resistance, advance of crystallization leads to increase of the leakage current. Although the reason crystallization of a dielectric layer takes place is not clear even in current, the effect of the vapor-phase-oxidation object of an anode plate body surface is mentioned as one of the factor of the. If Ta, Nb, etc. have high reactivity with oxygen, therefore it is left in air, the thin vapor-phase-oxidation film will arise in a surface of metal, but since [ that it is very thin ] extent of crystallization of the thickness is also low, it does not usually affect the dielectric layer (amorphous-like oxide film) of a capacitor substantially. However, in the case where scaling advances rapidly in case it takes out from the time of sintering of an anode plate object, and a sintering furnace, the degree of crystallinity of the vapor-phase-oxidation object to produce is high, and the thickness also becomes large. Therefore, the vapor-phase-oxidation object produced at this time can serve as a nucleus which advances crystallization at the time of the dielectric stratification. It is thought that this inclination is inferior to Ta in the leakage current property of Nb oxide film rather than Ta by the case of Nb since it is remarkable.

[0012] [The conventional cure in the above-mentioned fault]

(1) In the ejection after sintering in the approach vacuum which controls generating of a vapor-phase-



oxidation object, by introducing atmospheric air in a sintering furnace gradually, and advancing vapor phase oxidation gently, generating of a heat of combustion is suppressed and means to reduce crystallization of an oxide and generating of the oxide itself are taken. Although the amount of generation and crystallization of a vapor-phase-oxidation object can control to some extent by this approach, since a vapor-phase-oxidation object cannot necessarily be lost completely, effectiveness is low. Moreover, in Nb, since the affinity with oxygen is strong, by this approach, it is almost ineffective.

[0013] (2) It is known that advance of approach crystallization which controls advance of crystallization will be dependent on the formation conditions (formation formation voltage, a liquid type, temperature, etc.) of the dielectric layer later mentioned by "explanation of the manufacture method of construction of this invention." Therefore, although a certain extent can control advance of crystallization by optimizing those conditions, since the optimization field is narrow, a dielectric layer must be formed in the field which cannot perform optimization of conditions depending on a product in many cases.

[0014] (3) Even if it cannot control that crystallization of the approach dielectric layer which makes insulation resistance of the generated crystallization part high progresses, if insulation resistance of a crystallization part can be made high, increase of the leakage current can be controlled. As one of the approach of the, Mn addition used in the field of ceramic electronic parts can be considered. However, if Mn is added from a powder phase to Ta, Nb, etc. which are an anode plate object ingredient, since the metal Mn which exists in a front face after anode plate object sintering, and its oxide do not have a valve action property, in the following anodic oxidation process, an oxide film is not formed in the part, but degradation of a leakage current property is brought about on the contrary. Therefore, in fact, it is considered that Mn is the impurity which should be removed and it is managed to order several ppm or less.

[0015] This invention was made in view of the above-mentioned situation, and aims at offer of the solid electrolytic capacitor which raised the leakage current property, and its manufacture approach by controlling the fall of the insulation resistance in the crystallization part of a dielectric layer.

[0016]

[Means for Solving the Problem] This invention solved the above-mentioned technical problem by adopting the following means. A solid electrolytic capacitor according to claim 1 is characterized by having (Manganese Mn) content layer in said dielectric layer in the solid electrolytic capacitor which comes to provide the anode plate object which consists of a tantalum (Ta) or niobium (Nb), the dielectric layer which consists of an oxide formed in the front face of this anode plate object, and the solid electrolyte layer which consists of conductive matter formed on this dielectric layer.

[0017] According to such a solid-state electrolytic capacitor, it can control that the insulation resistance of the crystallization part in a derivative layer falls by having formed the manganese content layer which added manganese to the dielectric layer.

[0018] The manufacture approach of a solid electrolytic capacitor according to claim 2 The anode plate object which consists of a tantalum (Ta) or niobium (Nb), and the dielectric layer which consists of an oxide formed in the front face of this anode plate object, The solid electrolyte layer which consists of conductive matter formed on this dielectric layer is provided. the formation which is the manufacture approach of a solid electrolytic capacitor of having (Manganese Mn) content layer in said dielectric layer, and has (Manganese Mn) content anion in case the layer of said oxide is formed in the front face of said anode plate object as said dielectric layer -- it is characterized by using liquid.

[0019] Since according to the manufacture approach of such a solid-state electrolytic capacitor it can use that an anion is incorporated by the oxide layer at the time of anodic oxidation as the approach of manganese addition and manganese addition can be performed to the dielectric stratification and coincidence, the bad influence of Metal Mn and conductive Mn oxide is eliminated, and the uniform manganese addition to a dielectric layer is attained.

[0020]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, 1 operation gestalt of the solid electrolytic capacitor concerning this invention and its manufacture approach is explained based on a drawing. in addition, the sign 2 in drawing 1 -- an anode plate lead and 5 -- formation -- for the body and 6, as for Mn content

layer and 8, a dielectric layer and 7 are [ Mn non-containing layer, and 9 ] crystalline oxides.

[0021] First, the 1st example of this invention is explained. In addition, in this 1st example, an anode plate object is manufactured using Nb powder.

[Explanation of the manufacture method of construction of this invention]

(1) As Nb powder used for the anode plate object of manufacture approach this invention of an anode plate object, primary particle size used the powder which is 1 micrometer. The powdered granulation approach and the sintering conditions of an anode plate object are the same as that of the conventional method of construction explained as a conventional technique.

[0022] (2) Formation of a dielectric layer (refer to drawing 1 )

in order to form a dielectric layer in the front face of the anode plate object of the above (1) -- the same anodic oxidation as the conventional method of construction -- a dielectric layer 6 -- forming -- formation -- the body 5 was acquired. the formation used at this time -- as liquid (the electrolytic solution for anodic oxidation is called for this appearance), it becomes a phosphoric-acid water solution (0.6vol%) with 0.03wt(s)% -- as --  $\text{KMnO}_4$  What was dissolved was used. anodic oxidation -- this formation -- liquid was kept at 80 degrees C, and after setting current density as 20V, performing it and an anodic oxidation electrical potential difference's reaching [ current density ] 20V in 15microA/cm<sup>2</sup> and an attainment electrical potential difference, the electrical-potential-difference impression condition was held for 3 hours. When current density is made high, it is  $\text{MnO}_2$  by the oxidation reduction reaction. In order to generate a lump and to degrade an oxide film, current density is 30microA/cm<sup>2</sup>. Considering as the following is desirable. The dielectric layer 6 formed at this time consists of a Mn content layer 7, and Mn a non-containing layer 8 which does not contain Mn. Moreover, the crystalline oxide 9 grows up to be coincidence during formation of a dielectric layer 6. At this time, Mn will contain in the crystalline oxide 9 which grows in Mn content layer 7, and its grain boundary.

[0023] (3) the formation acquired by the formation above (2) of a solid electrolyte layer -- the solid electrolyte layer as a matched-pairs anti-electrode surface was formed like the conventional method of construction on the dielectric layer 6 of the body 5 at the anode plate object metal. The conductive polymer layer was formed as a solid electrolyte layer.

[0024] (4) the formation after the solid electrolyte stratification of the formation above (3) of catholyte -- on the body 5, the catholyte which consists of a graphite paste and a silver paste still like the conventional method of construction was formed.

[0025] (5) The metal external terminal for mounting was added to the component after catholyte formation of external terminal formation and the sheathing above (4) by welding, adhesion, etc. like the conventional method of construction, sheathing was further carried out by resin etc. for the purpose of damp-proof improvement and handling disposition superiors, and Nb solid electrolytic capacitor was obtained.

[0026] As a means to express the effectiveness of [product evaluation approach] this invention, the leakage current property described for the previous "reason which the above-mentioned fault produces" was used. in order to compare conventionally the property of elegance and the capacitor which applied the method of construction of this invention -- the conventional method of construction -- formation -- the capacitor which set up identically to this example (powder particle size, the amount of powder, sintering conditions, formation voltage, etc.), and manufactured except the liquid presentation was used as the elegance for a comparison. The Measuring condition in the case of the comparison is as follows.

(1) Applied voltage ... 4V (2) measuring time ... After [ electrical-potential-difference impression ] 1min value [0027] The graph of [explanation of actuation of 1st example] drawing 2 is a graph which showed how the leakage current would change by addition of Mn to the dielectric layer carried out by this invention. This graph shows having become 1/2 or less [ of elegance ] conventionally which the leakage current of Nb capacitor which applied the method of construction of this invention is set to 0.6microA by the average, and is set to 1.5microA.

[0028] By Mn addition to the dielectric layer 6 stated in the 1st example of [explanation of effectiveness], the leakage current (LC) of Nb electrolytic capacitor was able to be reduced (refer to drawing 2 ). Since the insulation resistance of the reason [ such effectiveness is acquired ] of the

crystallization part in a dielectric layer 6 improved by existence of Mn, it thinks.

[0029] Next, the 2nd example of this invention is shown and it explains.

[Explanation of a manufacture method of construction]

(1) Acquire an anode plate object through the same process as the 1st example in which the anode plate object carried out the manufacture approach \*\*\*\*.

(2) Formation of a dielectric layer (refer to drawing 1 )

in order to form a dielectric layer in the front face of the anode plate object of the above (1) -- an anodic oxidation method of construction -- using -- a dielectric layer 6 -- forming -- formation -- the body 5 was acquired. In this example, anodic oxidation was divided into two steps and carried out. first -- formation -- 60microA/cm2 and a target attainment electrical potential difference were set as 20V for current density, using a 80-degree C 0.6vol% phosphoric-acid water solution as liquid. Anodic oxidation is started on this condition, an electrical potential difference reaches a programmed voltage, and current density is 30microA/cm2. It energized until it fell (the 1st-step anodic oxidation). then, formation -- liquid -- a 0.6vol% phosphoric acid -- KMnO4 0.03wt(s)% -- it exchanged for the water solution (80 degrees C) in which it was made to dissolve, and anodized by impressing the electrical potential difference of 20V for 3 hours (the 2nd-step anodic oxidation).

(3) Pass through the same process as the 1st example 1 of formation - sheathing of a solid electrolyte layer.

[0030] [actuation and effectiveness] of the 2nd example -- also in this 2nd example, the almost same effectiveness as the 1st example is acquired. the formation which the anodic oxidation process of the 2nd example consists of two steps, and does not contain Mn in the 1st step -- the formation which contains Mn of the 2nd step after anodic oxidation advances to some extent using liquid and an energization current falls -- it has composition which shifts to anodic oxidation with liquid. Therefore, although a process increases, it differs from said 1st example, and it is MnO2. It is not necessary to take a deposit of a lump into consideration and, and the electrical-potential-difference pressure-up time amount at the time of the 1st-step anodic oxidation can also be shortened.

[0031] Then, the 3rd example of this invention is shown and it explains.

[Explanation of a manufacture method of construction]

(1) Acquire an anode plate object through the same process as the 1st example in which the anode plate object carried out the manufacture approach \*\*\*\*.

(2) \*\*\*\* of a dielectric layer -- although anodized like the 1st example and the 2nd example also in this case -- formation -- use Mn2+ ion and the complex of anions (CN- etc.) as a Mn content anion in liquid.

(3) Pass through the same process as the 1st example 1 of formation - sheathing of a solid electrolyte layer.

[0032] [actuation and effectiveness] of the 3rd example -- the actuation in this case and effectiveness are the same as actuation and effectiveness of the 1st example 1 and the 2nd example which were mentioned above.

[0033] Furthermore, the 4th example of this invention is shown and it explains.

[Explanation of a manufacture method of construction]

(1) Ta powder with a primary particle size of 0.6 micrometers was used as a manufacture approach ingredient of an anode plate object, and the anode plate object was acquired through the same process as the conventional example.

(2) the same method of construction as the 1st example in which the dielectric layer carried out formation \*\*\*\*, and formation -- liquid was used.

(3) Pass through the same process as the 1st example of formation - sheathing of a solid electrolyte layer.

[0034] The graph of actuation of the 4th example and [effectiveness] drawing 3 is a graph which showed how the leakage current (LC) would change by addition of Mn to the dielectric layer 6 performed in this 4th example. Ta capacitor of the same capacity and rated voltage manufactured by the conventional method of construction as elegance for a comparison was used. Although crystallization in a dielectric layer advances and Ta also tends to invite leakage current increase when particle size which was used by

this example is less than 1-micrometer powder, the graph of drawing 3 shows the leakage current (LC) average of Ta capacitor which applied the method of construction of this invention being set to 0.07microA, and falling rather than 0.11microA of the conventional method-of-construction article. Also in the case of Ta capacitor, this shows that Mn addition to a dielectric layer 6 is effective.

[0035]

[Effect of the Invention] According to the solid electrolytic capacitor and its manufacture approach of this invention, the following effectiveness is done so.

(1) the formation which has Mn content anion at the time of the derivative stratification -- by using liquid, it becomes possible to perform formation of a dielectric layer, simultaneously uniform Mn addition to a derivative layer. Namely, when adding Mn from a powder phase, the bad influence of the metal Mn without the valve action property used as a problem and its oxide can be eliminated, and the effectiveness of Mn addition of raising the insulation resistance of a crystallization part can be effectively used now.

(2) Since the insulation resistance fall of a crystallization part can be controlled by having prepared Mn content layer in the dielectric layer, the fall of insulation resistance is controlled and the small solid electrolytic capacitor of the leakage current can be offered. In addition, it is so good that the leakage current is small as a property of a solid-state capacitor.

---

[Translation done.]

DERWENT-ACC-NO: 2000-527924

DERWENT-WEEK: 200048

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Solid-state electrolytic capacitor, includes  
manganese layer in dielectric layer on surface of anode  
made of tantalum or niobium

PATENT-ASSIGNEE: NEC CORP[NIDE]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0365558 (December 22, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 2000188241 A	July 4, 2000	N/A
006 H01G 009/04		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP2000188241A	N/A	1998JP-0365558
December 22, 1998		

INT-CL (IPC): H01G009/04, H01G009/07

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000188241A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The solid-state electrolytic capacitor comprises a dielectric layer (6) consisting of oxide, formed on the surface of anode made of tantalum or niobium. The dielectric layer includes a manganese layer (7). A solid-electrolyte layer with conductive material, is formed on the dielectric layer.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for solid-state electrolytic capacitor manufacturing method.

USE - Solid-state electrolytic capacitor.

ADVANTAGE - As manganese layer is included in the dielectric layer, insulation resistance in the crystallization area of dielectric layer is increased, thus leakage-current characteristic is improved.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the explanatory drawing of solid-state electrolytic capacitor.

Dielectric layer 6

Manganese layer 7

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/5

TITLE-TERMS: SOLID STATE ELECTROLYTIC CAPACITOR MANGANESE LAYER  
DIELECTRIC

LAYER SURFACE ANODE MADE TANTALUM NIOBIUM

DERWENT-CLASS: L03 V01

CPI-CODES: L03-B03A;

EPI-CODES: V01-B01B1; V01-B01G; V01-B01G8A;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-157126

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2000-390406